

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 10-090926
 (43) Date of publication of application : 10.04.1998

(51) Int.CI. G03G 5/06
 G03G 5/05

(21) Application number : 08-246326
 (22) Date of filing : 18.09.1996

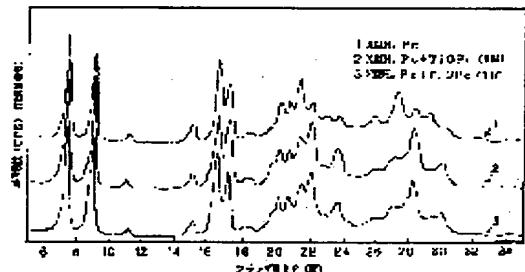
(71) Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD
 (72) Inventor : KINO HIDEKI
 YAMADA YOUJI
 TAKAHASHI AKIRA
 MIMURA SUNAO
 TAMURA SHINICHI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC ORGANIC PHOTORECEPTOR

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic photoreceptor highly sensitive to a long wavelength light as semiconductor laser beam, excellent in characteristic stability in repeated use, and usable with positive charge by using a mixed coagulate of X-type non-metal phthalocyanine and titanyl phthalocyanine as charge generating agent.

SOLUTION: In an electrophotographic photoreceptor having a photosensitive layer dispersively containing an organic pigment as charge generating agent on a conductive base, a mixed coagulate of X-type non-metal phthalocyanine and titanyl phthalocyanine is used. The composition of the mixed coagulate is preferably formed of 0.1–10.0wt% of titanyl phthalocyanine, and the remainder of X-type non-metal phthalocyanine. When the titanyl phthalocyanine is less than 0.1wt.%, the sensitivity is low, and when it exceeds 10.0wt.%, the reduction of the surface potential in repeated use is increased to arise a problem.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	13.10.2000
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	17.09.2002
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	
[Date of registration]	
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2002-20180
[Date of requesting appeal against examiner's	17.10.2002

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-90926

(43)公開日 平成10年(1998)4月10日

(51)Int.Cl.^a

G 0 3 G 5/06
5/05

識別記号

3 7 1
1 0 4

F I

G 0 3 G 5/06
5/05

3 7 1
1 0 4 B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L. (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平8-246326

(22)出願日 平成8年(1996)9月18日

(71)出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72)発明者 喜納 秀樹

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72)発明者 山田 羊治

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72)発明者 高橋 章

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 山口 巍

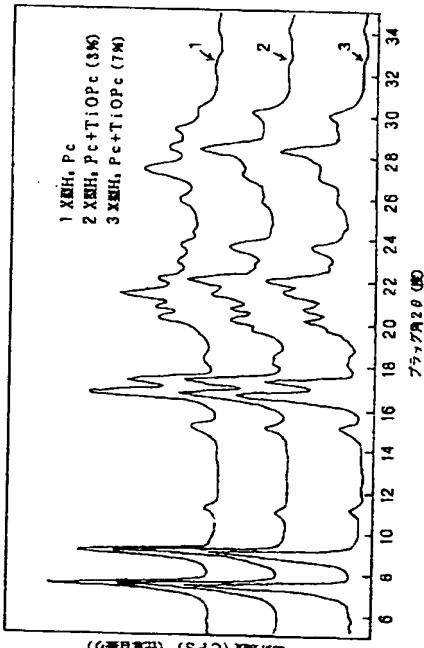
最終頁に続く

(54)【発明の名称】電子写真用有機感光体

(57)【要約】

【課題】半導体レーザー光のような長波長光に高感度で、繰り返し使用時の特性安定性に優れ、かつ、正帯電で使用できる電子写真用有機感光体を提供する。

【解決手段】導電性基材上に電荷発生材として有機顔料を分散含有する感光層を備えた電子写真用有機感光体において、電荷発生材としてX型無金属フタロシアニンとチタニールフタロシアニンとの混合凝聚体を用いる。また、感光層に電子受容性材料を添加する。さらに、感光層に酸化防止材を添加する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性基体上に電荷発生材として有機顔料を分散含有する感光層を備えてなる電子写真用有機感光体において、前記電荷発生材がX型無金属フタロシアニンとチタニールフタロシアニンとの混合凝集体であることを特徴とする電子写真用有機感光体。

【請求項2】混合凝集体の組成が、チタニールフタロシアニンが0.1重量%ないし10.0重量%であり、残部がX型無金属フタロシアニンであることを特徴とする請求項1記載の電子写真用有機感光体。

【請求項3】感光層に電子受容性材料が添加されていることを特徴とする請求項1または2記載の電子写真用有機感光体。

【請求項4】電子受容性材料が電荷発生材に凝集付着した状態で混合されていることを特徴とする請求項3記載の電子写真用有機感光体。

【請求項5】感光層に酸化防止剤が添加されていることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の電子写真用有機感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、半導体レーザー光のような長波長光に高感度で、かつ、正帯電で使用可能な電子写真用有機感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真技術を応用した複写機やプリンターなどにおいて像形成部材として用いられる電子写真用感光体は、導電性基体とその上に設けられた光導電性物質を含む感光層とからなる。近年、材料の多様性、成膜性、低価格、熱安定性などの利点から、光導電性物質として有機化合物を用いた、いわゆる電子写真用有機感光体が開発、実用化されてきた。このような有機感光体においては、一般的に、感光層は、誘電率が高く絶縁性でフィルム形成性の高い高分子重合体を結着材としことに有機光導電性物質を含ませた材料からなる。電荷発生材としては、通常、有機顔料が用いられるが、有機顔料は前述のような結着材中に分散含有される。従って、電荷発生材として有機顔料を用いる感光層は分散型の層となる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところが、感光層が分散型の場合、電荷発生材の分散含有量が多くなると感光体の帯電能が低下するために、電荷発生材の含有量を低く抑えることが必要とされ、そのために感光体の感度が低いという問題があった。また、感光体表面を帯電し続いて露光したときに感光体の表面電位が減衰を開始するまでに時間を要する、いわゆるインダクションが長いという問題があった。さらに、感光体を連続して繰り返し使用したときに感光体特性が変動し安定性が良くないという問題があった。

【0004】このような問題点を解決するために、感光層を、主として光を受容して電荷キャリアを発生する機能を有する電荷発生層と、主として暗所において感光体の表面帶電位を保持し露光時には電荷発生層より注入されてくる電荷キャリアを輸送する機能を有する電荷輸送層との積層構造とする機能分離積層型の感光体が開発された。感光層をこのような積層とし、多量の電荷発生材を分散含有する結着材からなる分散型の電荷発生層を薄層とし、その上に電荷輸送材を溶解含有した結着材からなる電荷輸送層を積層することにより、帯電能良好で、高感度で、かつ、繰り返し使用時の特性安定性の優れた感光体が得られる。

【0005】ところが、現在見出されている有効な電荷輸送材は正孔輸送能を有するものであり、従って、現在実用化されている積層型感光体は表面を負帯電して使用される感光体である。感光体表面をコロナ放電で帯電させる場合、負帯電の方が正帯電よりもオゾンの発生量が多く、このオゾンのために有機材料からなる感光層の劣化が激しく、また、人体や環境に対しても好ましくないという問題があった。さらに、負帯電はコロナ放電、ローラー帯電いずれの場合でも正帯電に比して帯電の均一性が悪く、画像均一性が劣るという問題があった。

【0006】現在では、正帯電の感光体とするためには、感光層の層構成を逆にして、電荷輸送層上に電荷発生層を設けることが必要となるが、その場合には、電荷発生層が薄層であるために耐久性に問題が生じ、これを避けるためにさらに保護層を形成するなどの対策が必要となる。また、近年、電子写真方式のノンインパクトプリンターやデジタル複写機などの開発が進められ、装置の小型化、軽量化などの利点から、その露光源として半導体レーザーなどの長波長の光源が多用されるようになってきた。このような装置の感光体として、長波長光に比較的高感度を有するX型無金属フタロシアニンを用いた感光体が開発されているが、感度、繰り返し使用時の特性安定性などの点で市場の要求を充分に充たすまでにはいたっていない。

【0007】この発明は、上述の点に鑑みてなされたものであって、半導体レーザー光のような長波長光に高感度で繰り返し使用時の特性安定性に優れ、かつ、正帯電で使用できる電子写真用有機感光体を提供すること目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、この発明によれば、導電性基体上に電荷発生材として有機顔料を分散含有する感光層を備えてなる電子写真用有機感光体において、前記電荷発生材としてX型無金属フタロシアニンとチタニールフタロシアニンとの混合凝集体を用いることによって解決される。

【0009】X型無金属フタロシアニンおよびこれにチタニールフタロシアニンを重量比で3%，7%混合した

ときの混合凝集体のそれぞれのCu K α -X線回折スペクトルを図1に示す。このような混合凝集体を電荷発生材として用いることにより、感光体の半導体レーザー光のような長波長光に対する感度を向上させ、かつ、繰り返し使用時の特性安定性を改善することができる。

【0010】混合凝集体の組成は、チタニールフタロシアニンが0.1重量%ないし10.0重量%であり、残部がX型無金属フタロシアニンであることが好ましい。チタニールフタロシアニンが0.1重量%未満では感度が低く、また、10.0重量%を超えてくると繰り返し使用時の表面電位の低下が大きくて問題となる。この場合、電荷発生材を分散含有した層にさらに電子受容性材料を添加することにより、感度および繰り返し使用時の特性安定性をさらに向上させることができる。前述のように、電荷発生材を分散含有した層ではインダクション効果があり、その分感度が悪くなる。また、繰り返し使用時に表面電位が低下し、その結果、露光時に感度を規定する特定の電位まで表面電位を低下させる露光量が少なくなり、感度が良くなうことになり、画像濃度が低下する。これらの現象はいずれも電荷発生材としての顔料に起因するキャリアのトラップの作用と考えられる。従って、感光体特性向上のためにはキャリアのトラップの準位やトラップの密度を低減する施策が必要となる。インダクション効果は、ZnO・樹脂分散層(R. M. Schaffert: "Electrophotography" Second Edition, Focal Press, p344 (1975))およびCdS・樹脂分散層(情野国城, 田中晋, 井上雅善, 田島紀雄; "電子写真学会誌", 17, p16 (1979))などについて報告されており、顔料の粒子表面のトラップに起因すると考えられている。これに対して、電子受容性材料を添加することによりキャリア輸送効率が向上し、感度が向上したという報告がある(北村孝司, 小門宏; "電子写真学会誌", 20, p10 (1992))。また、この報告の中で、電子受容性材料は顔料からの電子を引き出し顔料内に自由な正孔が発生し、その正孔が顔料表面のトラップに捕獲され空のトラップを減少させることができると記されている。この発明においても、電荷発生材を分散含有した層に電子受容性材料を添加することにより特性向上を図ることができる。

【0011】また、上述のような電子受容性材料の作用により、電子受容性材料は電荷発生材に凝集付着した状態で混合されていると好適である。さらに、感光層に酸化防止剤が添加されていると、感光層を構成する有機材料のオゾンによる劣化を抑制したり、感光層中に進入したオゾンを吸着もしくは結合することにより、感光体の特性安定性、耐久性を向上させることができて好適である。

【0012】

【発明の実施の形態】この発明の混合凝集体は、X型無

4
金属フタロシアニンとチタニールフタロシアニンとを硫酸に溶解し析出した固体物を精製するという、通常の湿式法により得られる。このようにして得られた混合凝集体を分散含有する接着材としては、ポリエステル樹脂、ポリビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂など、誘電率が高く電気絶縁性のフィルム形成性の良い高分子重合体が用いられる。

【0013】上述のような材料の分散層からなる感光層に添加される電子受容性材料としては、TCNQ(7,

10 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン)、TCNE(テトラシアノエチレン)、PBD(2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butyl-phenyl)-1, 3, 4-oxadiazol)、BDD(2, 5-bis(4'-diethylaminophenyl)-1, 3, 4-oxadiazol)、イミド化合物(ナフタルジイミドなど)、キノン系化合物(クロラニルキノン、ボルマニルキノンなど)が用いられる。

【0014】また、同じく感光層に添加される酸化防止材としては、トリアジン系化合物などが用いられる。
【0015】

【実施例】以下、この発明の実施例について説明する。
実施例1

接着材としてのポリエステル樹脂(東洋紡績(株)製:商品名「バイロン200」)をジクロルメタンとシクロヘキサンとを重量比1:1で混合した混合溶媒に投入してウェーブローターで一昼夜かけて溶解した。

【0016】この溶液に、X型無金属フタロシアニン(H₁Pc)(大日本インキ化学工業(株)製)とチタニールフタロシアニン(TiOPc)(富士電機(株)製)とをそれぞれ100%:0%, 99.99%:0.01%, 99.9%:0.1%, 99%:1%, 95%:5%, 90%:10%, 80%:20%の重量比率で混合した7種類の混合凝集体を、溶液中の接着材と混合凝集体との重量比がそれぞれ98%:2%, 95%:5%, 85%:15%, 75%:25%, 65%:35%, 55%:45%となるような比率で投入し、ペイントシェーカーで1時間分散して、42種類の分散液を調製した。

【0017】これらの分散液をアルミニウム合金からなる導電性の基板上にバーコート法でそれぞれ塗工し、温度90°Cで1時間乾燥して、H₁PcとTiOPcとの混合凝集体を電荷発生材として含む単層の感光層を膜厚約20μmに形成して、42種類の感光体を作製した。このようにして得られた各感光体の電子写真特性を川口電機製作所製「EPA8000」で評価した。サンプルをターンテーブルステージにセットし、暗中でサンプル表面の測定部位の線速度が63cm/秒となるような回転速度でサンプルを回転させながらその表面測定部位にコロナ帯電で正電荷を付与し、帯電した測定部位がコロ

ナード電器から 180° 対角に位置する光透過型表面電位計に到達した時点で静止させ表面電位を測定する。静止直後から5秒間の暗減衰を測定し、その後、ハロゲンランプからの光を780nmのカットフィルターを通して測定部位に照射して除電する。そのとき、表面電位が100Vに光減衰するまでの露光エネルギーを求めて感度 E_{100} ($\mu J/cm^2$)とする。従ってその数値が大きいほど感度は悪いことになる。このような帶電一除電を1サイクルとするプロセスのシーケンスを図2に示す。また、このようなシーケンスを繰り返すことにより繰り返し特性を評価した。

【0018】以上のようにして評価した電子写真特性のうち、感度の評価結果を図3に、帶電一除電プロセスを10000回繰り返したときの表面電位低下量の評価結果を図4に示す。各図において、TiOPcの添加量をパラメーターとし、横軸は感光層の固形分（接着剤と電荷発生材）中の電荷発生材の含有量（重量%）を示す。

【0019】次に、アルミニウム合金円筒を基体とし、その外周面上に前述と同じ42種類の分散液をそれぞれ塗工して单層の感光層（膜厚約20μm）を形成して42種類の感光体を作製した。これらの感光体を、露光源として波長780nmの半導体レーザーを用いた半導体レーザービームプリンターにそれぞれ搭載し、画像出し試験を行った。その結果、感度が $0.8\mu J/cm^2$ 以上と悪い場合には画像濃度が低下するという問題が生じた。従って、図3より、電荷発生材の量は5重量%以上が好ましく、電荷発生材中のTiOPcの量は0.1重量%以上が好ましいことが判る。さらに、表面電位低下量が100V以上となると画像に地力ブリが発生した。従って、図4より、電荷発生材の量は30重量%以下が好ましく、電荷発生材中のTiOPcの量は10重量%以下が好ましいことが判る。以上の結果により、電荷発生材の量は5重量%以上～30重量%以下が好ましく、電荷発生材中のTiOPcの量は0.1重量%以上～10重量%以下が好ましいことになる。

【0020】実施例2

感光層に電子受容性材料を添加した場合の実施例について述べる。電子受容性材料としては、TCNQ、TCNE、PBD、ナフタルジイミド、クロラニルキノンについて検討した。実施例1において、感光層中にその固形成分に対して上述の各電子受容性材料をそれぞれ0.015重量%添加したこと以外は、実施例1と同様にして、板状の感光体を作製した。

【0021】これらの各感光体について、実施例1と同様にして電子写真特性を評価した。そのうちの感度および表面電位低下量（帶電一除電10000回後）について、測定結果を図に示す。TCNQについての結果を図5、図6に、TCNEについての結果を図7、図8に、PBDについての結果を図9、図10に、BDDについての結果を図11、図12に、ナフタルジイミドについて

の結果を図13、図14に、クロラニルキノンについての結果を図15、図16に、それぞれ示す。

【0022】実施例1における感光体の画像評価結果より、感度については $0.8\mu J/cm^2$ が良好と考えられ、表面電位低下量については100V未満が良好と考えられる。従って、上述の各図より、TCNQ添加の場合には電荷発生材の量5重量%以上～25重量%以下、電荷発生材中のTiOPcの量0.1重量%以上～20重量%以下で良好な感光体が得られ、TCNE添加の場合には電荷発生材の量5重量%以上～35重量%以下、電荷発生材中のTiOPcの量0.1重量%以上～20重量%以下で良好な感光体が得られ、PBD添加の場合には電荷発生材の量5重量%以上～35重量%以下、電荷発生材中のTiOPcの量0.1重量%以上～20重量%以下で良好な感光体が得られ、BDD添加の場合には電荷発生材の量5重量%以上～35重量%以下、電荷発生材中のTiOPcの量0.1重量%以上～20重量%以下で良好な感光体が得られ、ナフタルジイミド添加の場合には電荷発生材の量5重量%以上～25重量%以下、電荷発生材中のTiOPcの量0.1重量%以上～20重量%以下で良好な感光体が得られ、クロラニルキノン添加の場合には電荷発生材の量5重量%以上～40重量%以下、電荷発生材中のTiOPcの量0.1重量%以上～20重量%以下で良好な感光体が得られたことが判る。これらを、電荷受容性材料を添加しなかった図3、図4と比較すれば、電子受容性材料の添加により電子写真特性が向上したことは明らかである。

【0023】実施例3

電荷発生材として、チタニールフタロシアニンとX型無金属フタロシアニンとの比率が2.5重量%：97.5重量%の混合凝集体を用いる。接着材としては、ポリエステル樹脂（東洋紡績（株）製；商品名「バイロン200」）を接着材；電荷発生材の比率が7.5重量%：25重量%となる比率で用いる。電子受容性材料としては、TCNQおよびナフタルジイミドを感光層の固形成分に対して0.015重量%または0.0015重量%の比率で添加する。酸化防止材としては、OST(2,4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン)（チバガイギー社製；商品名「イルガノックス565」）を感光層の固形成分に対して0.2重量%または1.0重量%の比率で用いる。

【0024】まず、電子受容性材料を秤量し、ジクロルメタンとシクロヘキサンとの重量比1:1の混合溶媒に投入し、ペイントシェーカーで1時間攪拌する。続いて、これに秤量した電荷発生材と酸化防止材を投入し、ペイントシェーカーで1時間攪拌する。その後、秤量した接着材を投入し、ウェーブローターで一昼夜溶解する。最後にこれを取り出してペイントシェーカーで1時間攪拌し、脱泡、静置後、アルミニウム合金基板上にバ

7
一コート法で塗工し、温度90°Cで1時間乾燥して感光体を作製した。

【0025】作製して一昼夜放置後、これらの感光体について実施例1と同様にして電子写真特性を評価した。そのうち、初期値、帯電一除電を1サイクルとするプロセスを500回繰り返した後の値およびそのときの変化率を、感度については図17に、表面電位については図18に示す。図17および18に見られるように、酸化防止材を添加することにより、帯電一除電を繰り返したときの感度、表面電位の変動を大幅に抑制できることが判る。

【0026】

【発明の効果】この発明によれば、導電性基材上に電荷発生材として有機顔料を分散含有する感光層を備えてなる電子写真用有機感光体において、前記電荷発生材がX型無金属フタロシアニンとチタニールフタロシアニンとの混合凝集体である感光体とすることによって、半導体レーザー光のような長波長光に高感度で繰り返し使用時の特性安定性に優れ、かつ、正帯電で使用できる電子写真用有機感光体を得ることが可能となる。

【0027】混合凝集体の組成としては、チタニールフタロシアニンが0.1重量%ないし10.0重量%であり、残部がX型無金属フタロシアニンであることが望ましい。また、感光層に電子受容性材料を添加すると、感度がさらに向上し、特性安定性が改善されるので好ましい。

【0028】さらに、感光層に酸化防止剤を添加することにより、感光体の耐久性をさらに向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明に係わる混合凝集体のCuK α -X線の回折スペクトル図

【図2】感光体の特性評価のシーケンス図

* 【図3】混合凝集体の組成と感光体感度との関係を示す線図

【図4】混合凝集体の組成と感光体表面電位との関係を示す線図

【図5】感光層に電荷受容性材料としてTCNQを添加したときの感度に対する効果を示す線図

【図6】感光層に電荷受容性材料としてTCNQを添加したときの表面電位に対する効果を示す線図

【図7】感光層に電荷受容性材料としてTCNEを添加したときの感度に対する効果を示す線図

【図8】感光層に電荷受容性材料としてTCNEを添加したときの表面電位に対する効果を示す線図

【図9】感光層に電荷受容性材料としてPBDを添加したときの感度に対する効果を示す線図

【図10】感光層に電荷受容性材料としてPBDを添加したときの表面電位に対する効果を示す線図

【図11】感光層に電荷受容性材料としてBDDを添加したときの感度に対する効果を示す線図

【図12】感光層に電荷受容性材料としてBDDを添加したときの表面電位に対する効果を示す線図

【図13】感光層に電荷受容性材料としてナフタルジミドを添加したときの感度に対する効果を示す線図

【図14】感光層に電荷受容性材料としてナフタルジミドを添加したときの表面電位に対する効果を示す線図

【図15】感光層に電荷受容性材料としてクロラニルキノンを添加したときの感度に対する効果を示す線図

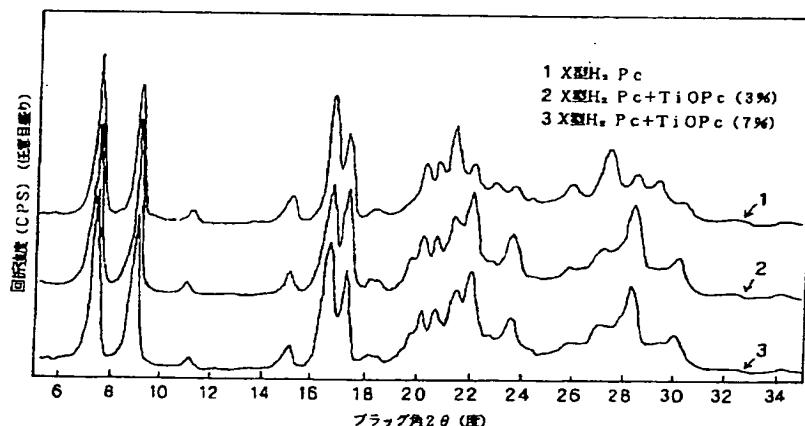
【図16】感光層に電荷受容性材料としてクロラニルキノンを添加したときの表面電位に対する効果を示す線図

【図17】感光層に酸化防止剤としてOSTを添加したときの感度に対する効果を示す線図

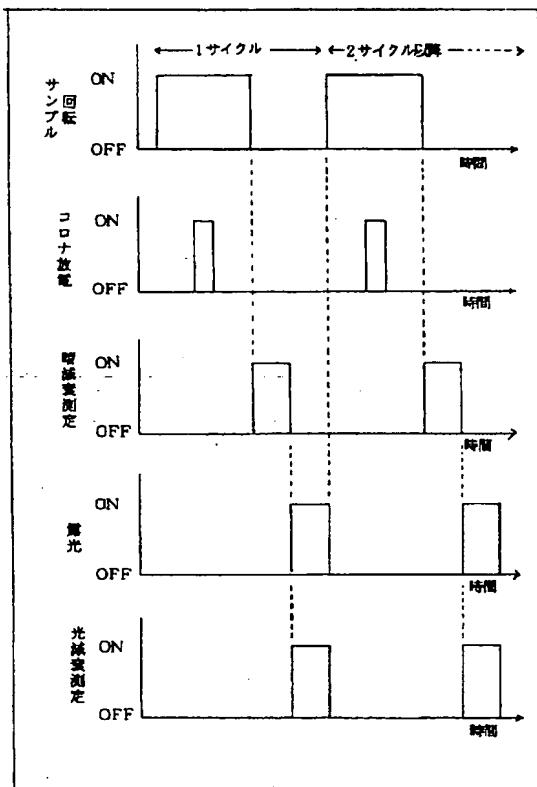
【図18】感光層に酸化防止剤としてOSTを添加したときの表面電位に対する効果を示す線図

*

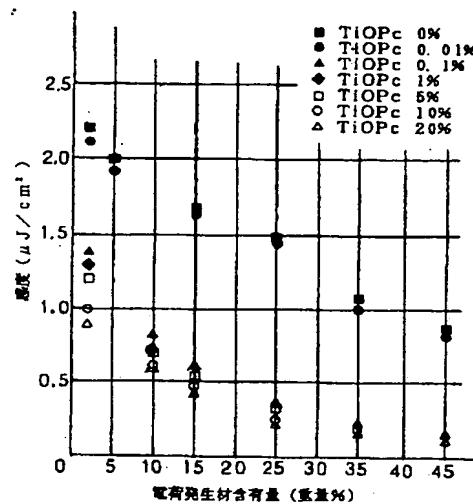
【図1】



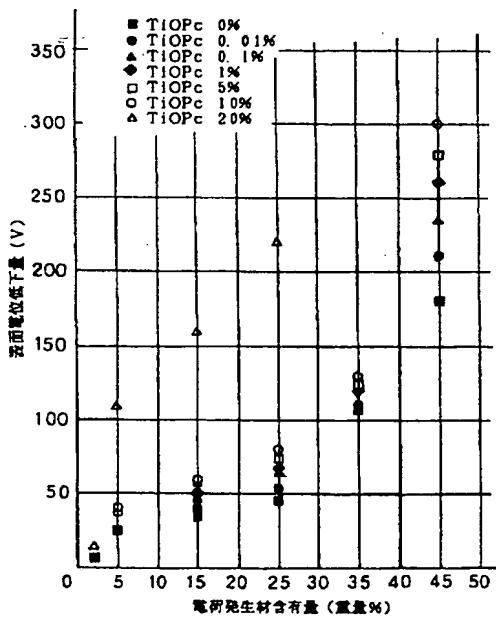
【図2】



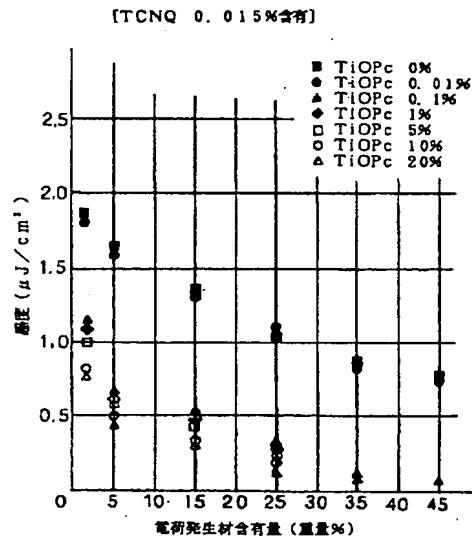
【図3】



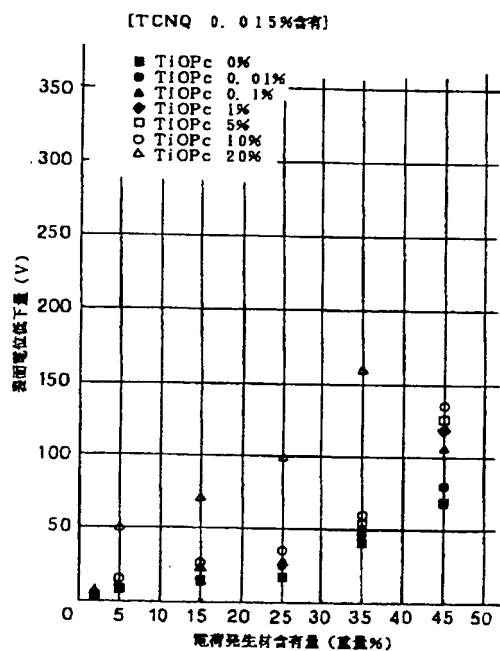
【図4】



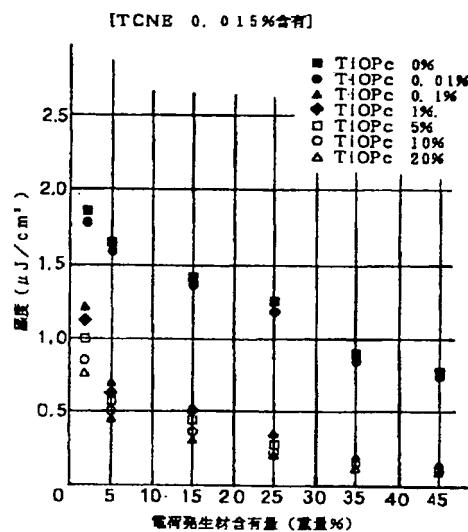
【図5】



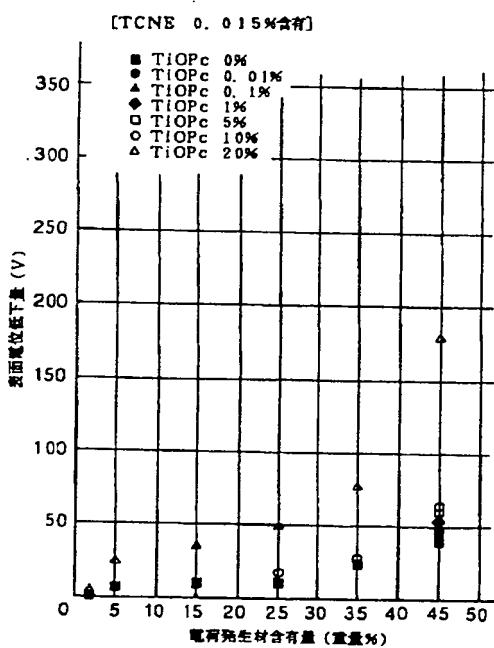
【図6】



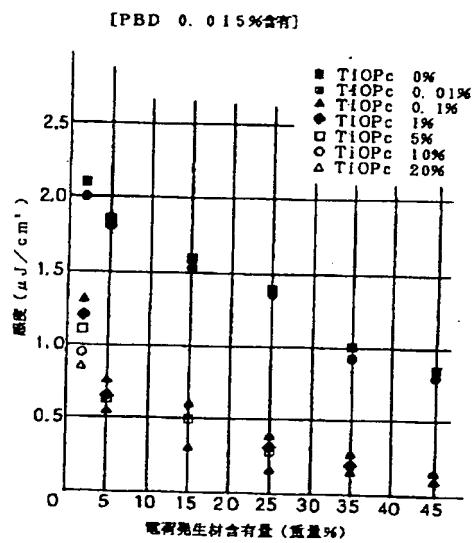
【図7】



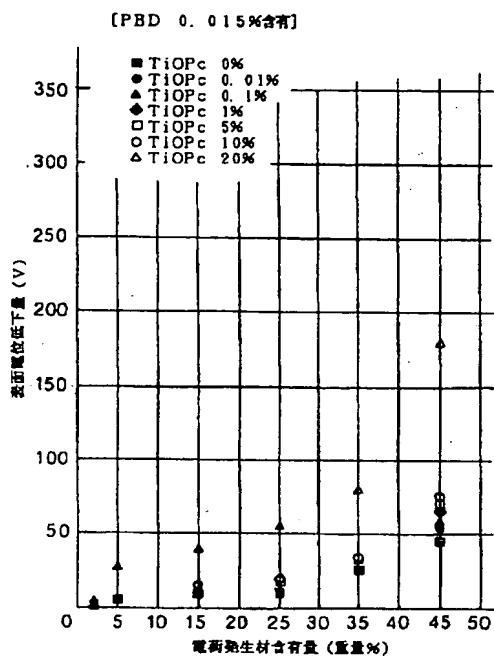
【図8】



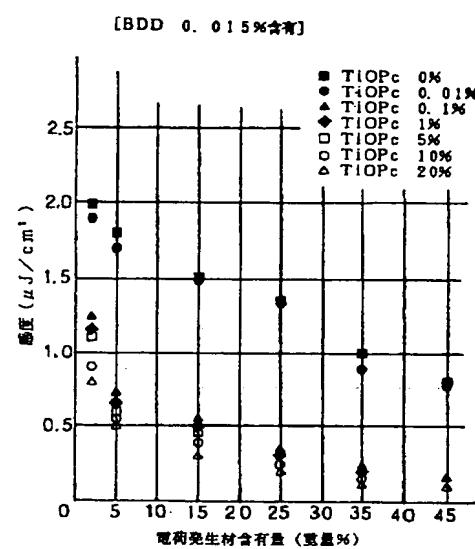
【図9】



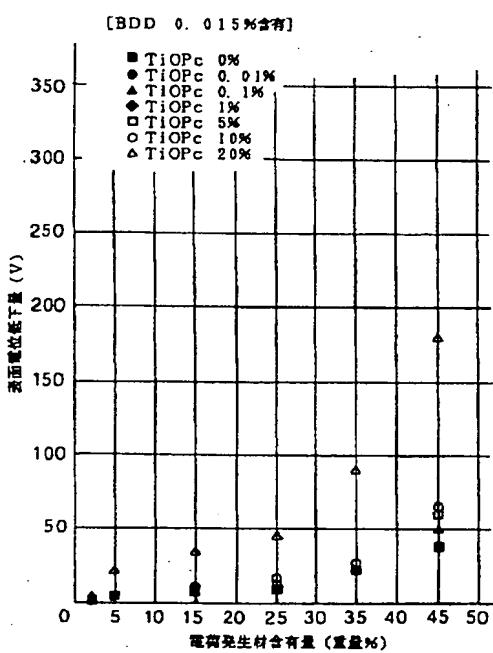
【図10】



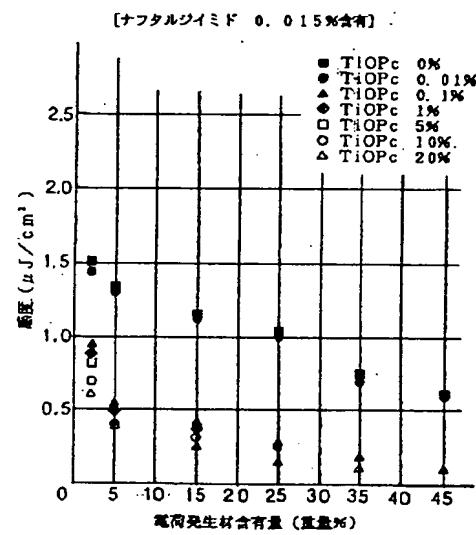
【図11】



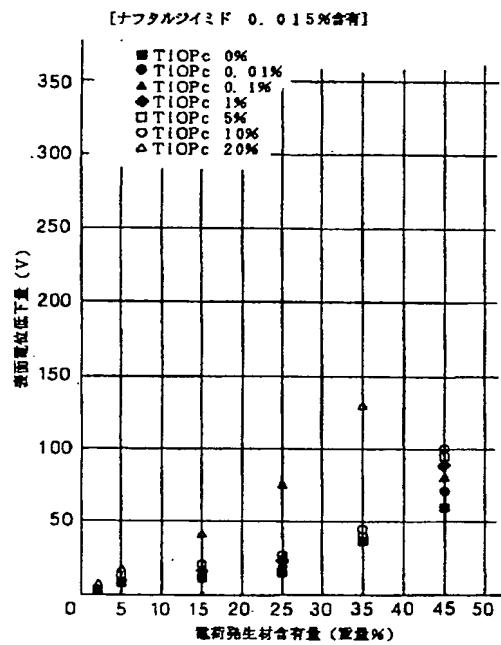
【図12】



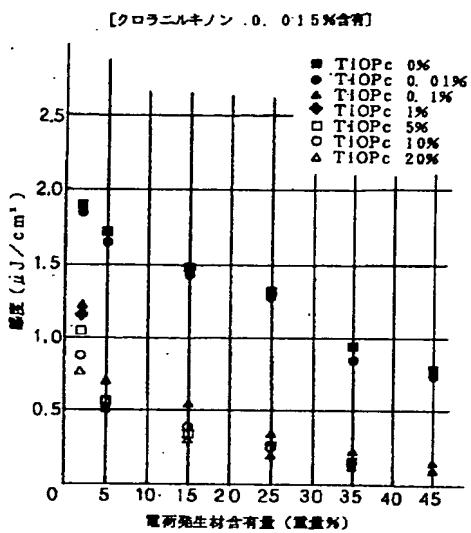
【図13】



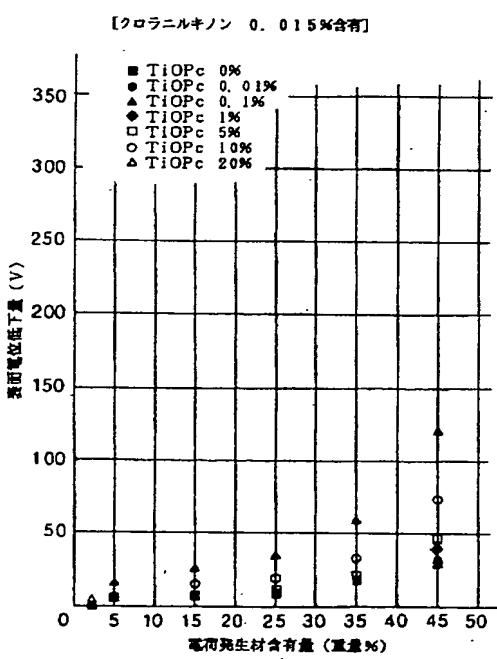
[図14]



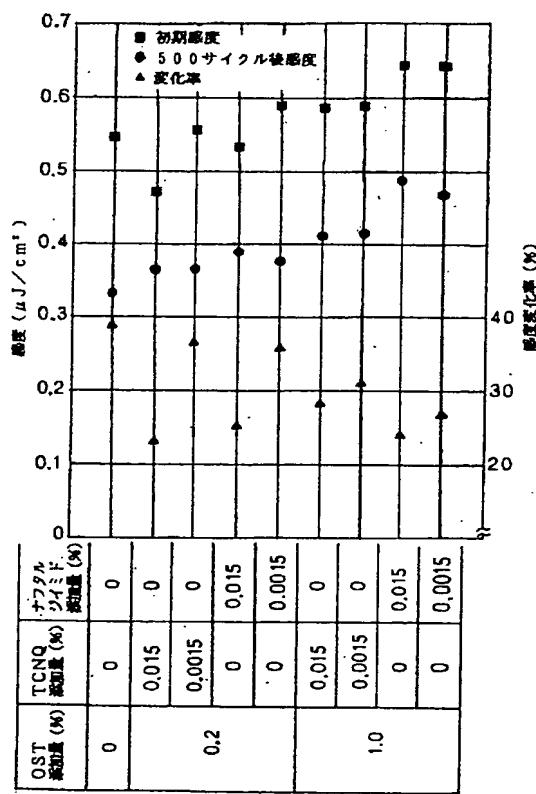
[図15]



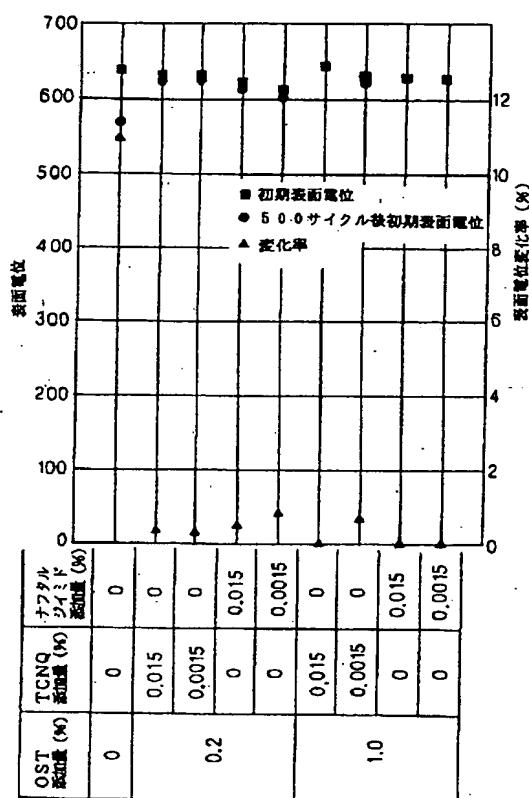
[図16]



[図17]



【図18】



フロントページの続き

(72)発明者 三村 直

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
富士電機株式会社内

(72)発明者 田村 信一

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
富士電機株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPS)[®]